

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-176265

(43)Date of publication of application : 27.06.2000

(51)Int.CI.

B01F 1/00  
B01F 3/04  
C01B 5/00  
C11D 7/18  
// B01J 4/00  
C01B 13/10

(21)Application number : 10-351494

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 10.12.1998

(72)Inventor : MIZUNIWA TETSUO

OSAWA KIMINOBU

OTA OSAMU

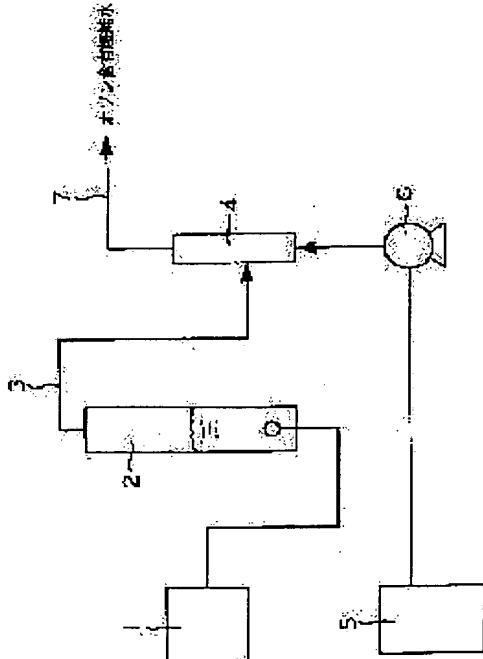
TSUKAMOTO KAZUMI

## (54) FEEDER OF OZONE-CONTAINING ULTRAPURE WATER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce an ozone-containing ultrapure water less in impurities and to maintain the dissolved ozone concentration constant even during a long distance transportation by bringing ozone-containing gas into contact with an ultrapure water to purify it, then feeding it to a suction part of an ejector that the ultrapure water is fed by pressure.

**SOLUTION:** The ozone-containing gas produced with an ozone generator 1 is brought into contact with the ultrapure water in a gas washing device 2, then the impurities in the gas are removed and purified, and then the gas is passed through a gas introduction tube 3 to be fed to the suction part of the ejector 4. The ultrapure water produced with an ultrapure water production device 5 is forcedly fed to one end of the ejector 4 with a pump 6. The ozone-containing gas is mixed with the ultrapure water by the ejector 4, and while ozone-containing ultrapure water is produced, the water is transported to a use point through a transfer tube 7 as a gas-liquid mixed fluid. Thus, since the ozone-containing ultrapure water being clean and pressurized to be higher than the atmospheric pressure can be easily produced, it can be economically transported from one production device to many use points.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3509091

[Date of registration] 09.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection] 2003-14599

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection] 30.07.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the gas supply the defecated ozone content gas which is discharged from the ultrapure-water pressurization feeder which connects with the end of the scrubber which ozone content gas is contacted to ultrapure water, and defecates it, ejector mechanism, and ejector mechanism, and presses ultrapure water fit, and a scrubber to the ejector mechanism suction section -- the feeder of the ozone content ultrapure water characterized by to have a conduit and migration tubing which transport the ozone content ultrapure water pressurized highly than the atmospheric pressure which connects with the other end of ejector mechanism and be discharged from ejector mechanism.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the feeder of ozone content ultrapure water. In more detail, this invention can manufacture very little ozone content ultrapure water of an impurity, and long-distance migration can be carried out, and, moreover, it relates to the feeder of the ozone content ultrapure water which can maintain a dissolved ozone level almost uniformly during migration.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] In production processes, such as a semi-conductor and liquid crystal, conventionally, it was washed using the thick drug solution containing a sulfuric acid, a hydrochloric acid, ammonia, a hydrogen peroxide, etc., the rinse was carried out with ultrapure water, and surface cleanliness has been secured. On the other hand, the cleaning method by functional wash water began to be developed and applied in recent years. Functional wash water dissolves gas, such as water made to dissolve only gas, such as ozone and hydrogen gas, in the ultrapure water which removed the impurity to the limit, or ozone, hydrogen gas, adds a further very low-concentration chemical, and is wash water of a request. Although such functional wash water has the very low concentration of the matter which is dissolving, the outstanding detergency is demonstrated and, moreover, attention is attracted also from the load to an environment being light. The ultrapure water containing ozone is mentioned as one of the functional wash water. Ozone content ultrapure water is excellent in the effectiveness of removing specific impurities, such as an organic substance metallurgy group, from substrate front faces, such as a semi-conductor and liquid crystal, and application to washing on the front face of a substrate where still higher cleanliness is called for is expanded. Moreover, if the pressurized ozone content ultrapure water can be manufactured, two or more points of use of plants, such as a semi-conductor and liquid crystal, can be transported and supplied from a manufacturing installation, and the central system supplied to the whole works from one manufacturing installation like ultrapure water can be adopted. There are an approach of manufacturing the gas which contains ozone by silent discharge by using oxygen gas as a raw material as an approach of manufacturing ozone, and a method of manufacturing the gas which electrolyzes water and contains ozone. The approach in which blow ozone content gas into ultrapure water as an approach of on the other hand dissolving ozone in ultrapure water, and it makes dissolve, the approach in which inhale ozone content gas and it makes dissolve with the water ejector which makes ultrapure water motive power, the approach in which pour ozone content gas into piping for which ultrapure water flows, pass mixed equipments, such as a line mixer, and it makes dissolve, the approach of blowing ozone content gas into the inlet side of a gas dissolution booster pump, and dissolving in it, etc. are. However, pure ozone content ultrapure water cannot be economically manufactured only by combining the manufacturing method and solution process of these ozone simply. For example, since various kinds of impurities generated at the time of discharge are included, the ozone content gas manufactured by silent discharge will serve as ozone content water containing an impurity, if it dissolves in ultrapure water. Moreover, when applying the gas by the electrolytic process said to manufacture

pure ozone content gas, since a mass generator is not made, cost becomes high and there is a problem economically. on the other hand -- a gas dissolution booster pump -- the inlet side of a pump -- gas -- although a conduit is connected, and gas is made detailed and it is made to dissolve within a pump, according to this method, cavitation occurs for the existence of gas, and there is a problem of a pump component being eluted and producing contamination. Moreover, since the pressure of the ozone content gas usually manufactured is seldom heightened, it cannot manufacture the ozone content ultrapure water pressurized depending on the entrainment method.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention can manufacture very little ozone content ultrapure water of an impurity, and long-distance migration can be carried out, and it is made for the purpose of moreover offering the feeder of the ozone content ultrapure water which can maintain a dissolved ozone level to about 1 law during migration.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, after this invention persons contacted ozone content gas to ultrapure water, washed it and defecated it, by supplying the suction section of the ejector mechanism with which ultrapure water is pressed fit, they manufacture very little ozone content ultrapure water of an impurity, find out that it becomes possible to supply by the high pressure, and came to complete this invention based on this knowledge. Namely, the scrubber with which this invention contacts (1) ozone content gas to ultrapure water, and defecates it, The ultrapure water pressurization feeder which connects with the end of ejector mechanism and ejector mechanism, and presses ultrapure water fit, the gas which supplies the defecated ozone content gas which is discharged from a scrubber to the ejector mechanism suction section -- a conduit -- The feeder of the ozone content ultrapure water characterized by having migration tubing which transports the ozone content ultrapure water pressurized more highly than the atmospheric pressure which connects with the other end of ejector mechanism and is discharged from ejector mechanism is offered. Furthermore, the feeder of the ozone content ultrapure water given in \*\* (1) term given (2) scrubbers are cellular type vapor-liquid contactor, and the pressure of the ozone content ultrapure water discharged from (3) ejector mechanisms can mention the feeder of the ozone content ultrapure water given in \*\* (1) term which is 2kg/cm<sup>2</sup> or more as a desirable mode of this invention.

[0005]

[Embodiment of the Invention] the gas which supplies the defecated ozone content gas which is discharged from the ultrapure-water pressurization feeder which connects the feeder of the ozone content ultrapure water of this invention with the end of the scrubber which ozone content gas is contacted to ultrapure water, and defecates it, ejector mechanism, and ejector mechanism, and presses ultrapure water fit, and a scrubber to the ejector mechanism suction section -- it has a conduit and migration tubing which transport the ozone content ultrapure water pressurized highly than the atmospheric pressure which connects with the other end of ejector mechanism and be discharged from ejector mechanism. Drawing 1 is the schematic diagram of one mode of this invention equipment. removing the impurity which the ozone content gas manufactured in the ozone generator 1 is contacted to ultrapure water in a scrubber 2, and is contained in gas -- defecating -- gas -- the suction section of ejector mechanism 4 is supplied through a conduit 3. On the other hand, the ultrapure water manufactured in ultrapure water equipments 5 is pressed fit in the end of ejector mechanism with a pump 6. They are transported to the point of use with the migration tubing 7 as a vapor-liquid interflow object, being mixed in ejector mechanism and ozone content gas and ultrapure water generating ozone content ultrapure water. There is especially no limit in the ozone generator used for this invention equipment, for example, the ozonator by silent discharge, such as an ozonizer of Siemens and an ozonator of Brodie, the equipment which electrolyzes a sulfuric-acid water solution using a platinum electrode or a lead peroxide electrode can be mentioned. By performing silent discharge in oxygen gas, the ozone content gas which consists of the mixture of gas of 10 - 20 % of the weight of ozone and 80 - 90 % of the weight of oxygen gas can be obtained.

However, a part for a metal is contained in the ozone content gas generated by consumption of equipments, such as an electrode, etc. in the case of silent discharge as an impurity in many cases.

[0006] In this invention equipment, the packed column which flows down ultrapure water to the shape of a fog and the drop type vapor-liquid contactor showered on liquid drop-like, make flow down ultrapure water in the shape of a thin film on the surface of packing, and contacts in ozone content gas can mention into the cellular formula vapor-liquid contactor which there is [ contactor ] especially no limit in the scrubber which ozone content gas is contacted to ultrapure water, and defecates it, for example, contacts ozone content gas to ultrapure water as many small air bubbles, and ozone content gas. In these, cellular formula vapor-liquid contactor can remove not only the water-soluble impurity in ozone content gas but a particle-like impurity, and since equipment is easy and there are also few power requirements, it can be used especially suitably. Drawing 2 is the explanatory view of one mode of cellular type vapor-liquid contactor. Ozone content gas is led to the perforated plate 10 formed in the pars basilaris ossis occipitalis of the gas washer 9 of a direct vent system through piping 8, serves as many small air bubbles, and is emitted into ultrapure water. They surface the inside of ultrapure water, small air bubbles shifting and defecating the impurity to contain in ultrapure water, and vapor liquid separation is carried out in the ultrapure water container upper part. the defecated ozone content gas -- gas -- the ejector mechanism suction section is supplied via a conduit 3. It is desirable to establish the ultrapure water inlet port 11 and the water outlet 12 after ozone content gas defecation in an ultrapure water container, and to update the ultrapure water in a container continuously or intermittently in it. If it considers as cellular type vapor-liquid contactor, plate columns, such as a bubble tower and a perforated plate tower, etc. can be mentioned. In the first stage which began contact of ozone content gas and ultrapure water, ozone dissolves in ultrapure water and is lost. However, ultrapure water is saturated for a short time for ozone, and ozone content gas is defecated after it, without losing ozone substantially. The solubility to the water of the impurity contained in ozone content gas can dissolve and remove still a lot of impurities, also after the ultrapure water contacted is saturated with ozone, since it is usually farther [ than the solubility to the water of ozone ] large. The ultrapure water contacted in ozone content gas can put a constant rate into a scrubber, after it contacts the ozone content gas and the batch process of a constant rate, it can update the whole quantity, or it can exchange the ultrapure water in a scrubber small quantity every continuously, and can also make fixed water quality always hold.

[0007] The converging section with which the ultrapure water with which the ejector mechanism used for this invention equipment was pressed fit brings the rate of flow forward. It is what has the reduced pressure section and the passage limb of the downstream of a converging section by which it is prepared in the perimeter of a converging section and ozone content gas is attracted. When ozone content gas is inhaled and ultrapure water and the vapor-liquid interflow object of ozone content gas subsequently pass along a diverging pipe with the reduced pressure which blows off at the core of a Venturi nozzle and produces high-pressure ultrapure water around it, a pressure is increased and discharged with reduction in the rate of flow. In ejector mechanism, while ozone content gas dissolves in ultrapure water and begins to generate ozone content ultrapure water, it is discharged by migration tubing which transports ozone content ultrapure water as a vapor-liquid interflow object. the pressure of the ozone content ultrapure water discharged at the outlet of ejector mechanism in this invention equipment -- a pressure higher than atmospheric pressure -- it may be 2kg/cm<sup>2</sup> or more preferably. By making higher than atmospheric pressure the pressure of the ozone content ultrapure water discharged at the outlet of ejector mechanism, long-distance migration of ozone content ultrapure water is attained, and ozone content ultrapure water is manufactured by one in works, and it becomes employable [ the central system which transports ozone content ultrapure water to two or more points of use ]. In this invention equipment, there is especially no limit in the ultrapure water pressurization feeder which presses ultrapure water fit in ejector mechanism, for example, a centrifugal pump, a turbine pump, a magnet pump, a canned pump, etc. can be mentioned. An ultrapure water pressurization feeder may be a pump which may form a pump just before ejector

mechanism and is built into ultrapure water equipments that what is necessary is just to be in the location of the arbitration of the upstream of ejector mechanism. Since the pump is formed in the subsystem of ultrapure water equipments in order to send water into a water treating unit, the produced ultrapure water is discharged in the state of pressurization. When supplying this ultrapure water discharged to ejector mechanism, with a pressurization condition maintained, the pump of a subsystem will be used as an ultrapure water pressurization feeder. In this invention equipment, since an ultrapure water pressurization feeder is prepared in the upstream of the ejector mechanism which supplies ozone content gas, there is no possibility that the contamination which cavitation does not arise in a pump and originates in cavitation may occur unlike a gas dissolution booster pump. the gas which supplies the defecated ozone content gas which is discharged from a scrubber to the ejector mechanism suction section in this invention equipment -- a conduit is formed. In the ejector mechanism suction section, since ultrapure water blows off at the core of a Venturi nozzle and the circumference is decompressed, it is drawn in even if it is ozone content gas with a gage pressure of 1kg/cm<sup>2</sup> or less, and can mix with ultrapure water.

[0008] In this invention equipment, migration tubing which transports the ozone content ultrapure water pressurized more highly than the atmospheric pressure discharged from ejector mechanism is formed. Since the inside of migration tubing is transported to ozone content ultrapure water as a vapor-liquid interflow object with ozone content gas, even if it is the case that the distance to transport is long, it can set almost constant the ozone level of the ozone content ultrapure water used in the point of use. Drawing 3 is the device explanatory view of the feeder of the ozone content ultrapure water of this invention. In drawing 3 , an axis of abscissa expresses the die length of migration tubing, and an axis of ordinate expresses a dissolved ozone level. If ozone content gas is supplied to ultrapure water in ejector mechanism A, ozone will dissolve in ultrapure water and a dissolved ozone level will go up quickly. However, if the concentration of the ozone which dissolved in ultrapure water becomes high, disappearance of the ozone by the underwater autolysis will increase. On the other hand, rather than the ozone which dissolved the ozone which exists in the state of gas in water, since it is stability, the ozone which exists in the non-solution gas accompanied to a stream melts underwater. Consequently, in a B point, the amount of the ozone which disappears according to an autolysis underwater, and the amount of the ozone which melts underwater from the non-solution gas to accompany are balanced, and the dissolved ozone level in ozone content ultrapure water is maintained at an almost fixed value. In this invention equipment, since it transports as ozone content ultrapure water and a vapor-liquid interflow object of ozone content gas, even if it is long-distance migration, it is stabilized and the ozone content ultrapure water of predetermined concentration can be supplied to the point of use. The amount of the ozone in the non-solution gas which will be accompanied if ozone content ultrapure water flows to a lower stream of a river to the pan of migration tubing decreases, it becomes difficult in C point for the amount of the ozone which disappears according to an autolysis underwater, and the amount of the ozone which melts underwater from the non-solution gas to accompany to maintain balance, and a dissolved ozone level begins to fall. Therefore, as for the branch line of the ozone content ultrapure water to the point of use, preparing between a B point and C point is desirable.

[0009] As for the member which touches ozone content gas or ozone content ultrapure water, in the feeder of the ozone content ultrapure water of this invention, it is desirable to consist of ingredients which have ozone resistance without the elution of an impurity. Fluororesins, such as the passive metal and quartz which oxidized the front face and formed the oxide film as an ingredient which has such ozone resistance, for example, and a polytetrafluoroethylene and tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, polychlorotrifluoroethylene resin, polyvinylidene fluoride, etc. can be mentioned. According to the feeder of the ozone content ultrapure water of this invention, it is pure, and since the ozone content ultrapure water moreover pressurized more highly than atmospheric pressure can be manufactured easily, at a semi-conductor, liquid crystal works, etc., the ozone content ultrapure water of fixed concentration can be supplied to much points of use via migration tubing, and the

economically excellent ozone content ultrapure water distribution system can be built from one ozone content ultrapure water equipments.

[0010]

[Example] Although an example is given to below and this invention is further explained to it at a detail, this invention is not limited at all by these examples.

example 1 ozonator, a gas washer, and ozone content gas -- ozone content ultrapure water was manufactured and supplied using the feeder of the ozone content ultrapure water shown in drawing 1 which has a conduit, ultrapure water equipments, a centrifugal pump, the ejector mechanism for the ozone dissolution, and ozone content ultrapure water migration tubing with a die length of 10m. 224 Ns a l. [/h ] (320 g/h) high grade oxygen gas and 1 N l. [/h ] (1.25 g/h) high grade nitrogen gas were supplied to the ozonator [Sumitomo Precision Products Co., Ltd. and silent discharge type ozone generator SG-01CHU], and it was made to generate mixed gas of 10.0 % of the weight (32 g/h) of ozone, 89.6 % of the weight (288g/(h)) of oxygen gas, and 0.4 % of the weight of nitrogen gas (1.25 g/h). This ozone content gas was led to the gas washer into which 1l. of ultrapure water was put, and was washed and defecated by carrying out bubbling. 1m3/[ of ultrapure water ] h deaerated beforehand was pressed fit in the ejector mechanism for the ozone dissolution by the pressure of 3.3kg/cm<sup>2</sup> using the centrifugal pump, the ozone content gas by which the above was defecated was supplied to the ejector mechanism suction section, and ozone content ultrapure water was manufactured. The pressure of the vapor-liquid interflow object in an ejector mechanism outlet was 2.5kg/cm<sup>2</sup>. The ozone level of the ozone content ultrapure water extracted in the end of migration tubing with a die length of 10m was 10mg/l., and iron concentration was 0.5micro less thang/l.

example of comparison 1 ozonator, and ozone content gas -- ozone content ultrapure water was manufactured and supplied using the feeder of the ozone content ultrapure water which has a conduit, ultrapure water equipments, a centrifugal pump, ozone content insufflation opening, a line mixer with a die length of 500mm, and ozone content ultrapure water migration tubing with a die length of 10m. Ozone content gas was generated like the example 1 using the ozonator. It let flow 1m3/[ of ultrapure water ] h deaerated beforehand using the centrifugal pump. When water pressure was raised, it was not able to become impossible to pour in ozone content gas and the pressure of the vapor-liquid interflow object measured at the edge of the downstream of a line mixer was not able to be raised to the inlet established in the edge of the upstream of a line mixer more than 0.2kg/cm<sup>2</sup>. The ozone level of the ozone content ultrapure water extracted in the end of migration tubing with a die length of 10m was 3mg/l., and iron concentration was 0.9microg/l.

example of comparison 2 ozonator, and ozone content gas -- ozone content ultrapure water was manufactured and supplied using the feeder of the ozone content ultrapure water which has a conduit, ultrapure water equipments, a gas dissolution booster pump, and ozone content ultrapure water migration tubing with a die length of 10m. Ozone content gas was generated like the example 1 using the ozonator. In 1m3/[ of ultrapure water ] h deaerated beforehand, water was supplied using the gas dissolution booster pump, and ozone content gas was supplied to the gas dissolution booster pump. The pressure of the vapor-liquid interflow object in a gas dissolution booster-pump delivery was 2.0kg/cm<sup>2</sup>. The ozone level of the ozone content ultrapure water extracted in the end of migration tubing with a die length of 10m was 8mg/l., and iron concentration was 1.4microg/l. The result of an example 1 and the examples 1-2 of a comparison is shown in the 1st table.

[0011]

[Table 1]

第1表

	装置	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	オゾン濃度 (mg/リットル)	鉄濃度 (μg/リットル)
実施例1	本発明の供給装置	2.5	10	<0.5
比較例1	ラインミキサー	0.2	3	0.9
比較例2	ガス溶解加圧ポンプ	2.0	8	1.4

[0012] Iron concentration is 0.5micro less than the limit of detection, the ozone content ultrapure water of the example 1 supplied using this invention equipment is lower than the 0.9microg [/l.] iron concentration of the ozone content ultrapure water of the example 1 of a comparison using a line mixer, and the effectiveness which ozone content gas was contacted to ultrapure water, and defecated it has shown up as a difference of iron concentration so that it may see in the 1st table. On the other hand, the iron concentration of the ozone content ultrapure water of the example 2 of a comparison using a gas dissolution booster pump is high in l. and 1.4microg /, and it is imagined that contamination has arisen in a gas dissolution booster pump. If the pressure of the vapor-liquid interflow object of the ozone dissolution section outlet of each equipment is measured, the example 1 using this invention equipment is as the highest as 2.5kg/cm<sup>2</sup>, and can adopt the central system which manufactures ozone content ultrapure water intensively by one manufacturing installation, and is supplied to the point of use of the whole works. Although the central system from the point of a pressure is possible also in the example 2 of a comparison using a gas dissolution booster pump, in the example 1 of a comparison using a line mixer, a pressure is low and long-distance migration of ozone content ultrapure water is difficult. The ozone level of the ozone content ultrapure water in the end of migration tubing with a die length of 10m has the highest example 1 that used this invention equipment, and it turns out that ozone is effectively dissolved by this invention equipment.

[0013]

[Effect of the Invention] According to the feeder of the ozone content ultrapure water of this invention, it is pure, and since the ozone content ultrapure water moreover pressurized more highly than atmospheric pressure can be manufactured easily, at a semi-conductor, liquid crystal works, etc., ozone content ultrapure water can be transported to much points of use via migration tubing, and the economically excellent ozone content ultrapure water distribution system can be built from one ozone content ultrapure water equipments.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is the schematic diagram of one mode of this invention equipment.

[Drawing 2] Drawing 2 is the explanatory view of one mode of cellular type vapor-liquid contactor.

[Drawing 3] Drawing 3 is the device explanatory view of the feeder of the ozone content ultrapure water of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Ozone Generator
- 2 Scrubber
- 3 Gas -- Conduit
- 4 Ejector Mechanism
- 5 Ultrapure Water Equipments
- 6 Pump
- 7 Migration Tubing
- 8 Piping
- 9 Gas Washer
- 10 Perforated Plate
- 11 Ultrapure Water Inlet Port
- 12 Water Outlet

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

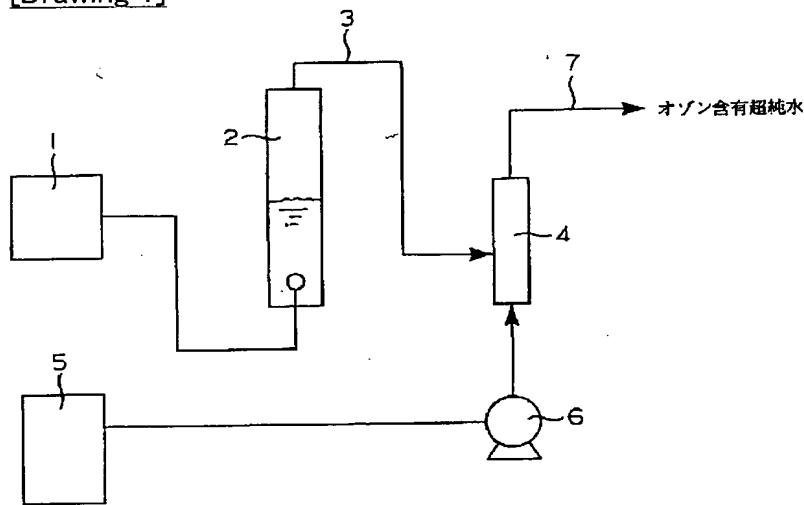
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

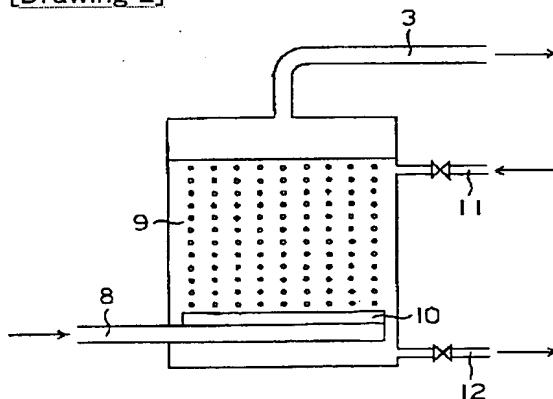
DRAWINGS

---

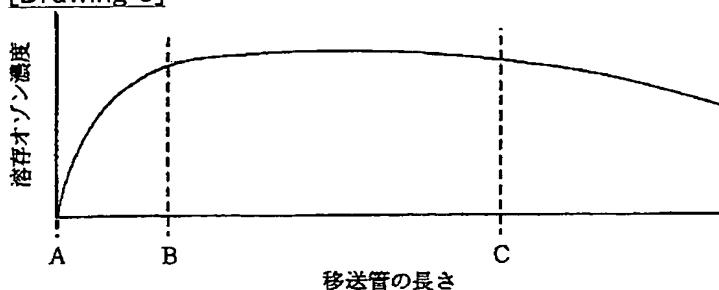
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-176265

(P2000-176265A)

(43)公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークコード(参考)
B 01 F 1/00		B 01 F 1/00	A 4 G 0 3 5
	3/04	3/04	A 4 G 0 4 2
C 01 B 5/00		C 01 B 5/00	Z 4 G 0 6 8
C 11 D 7/18		C 11 D 7/18	4 H 0 0 3
// B 01 J 4/00	1 0 3	B 01 J 4/00	1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平10-351494

(71)出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(22)出願日 平成10年12月10日 (1998.12.10)

(72)発明者 水庭 哲夫

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(72)発明者 大澤 公伸

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(74)代理人 100075351

弁理士 内山 充

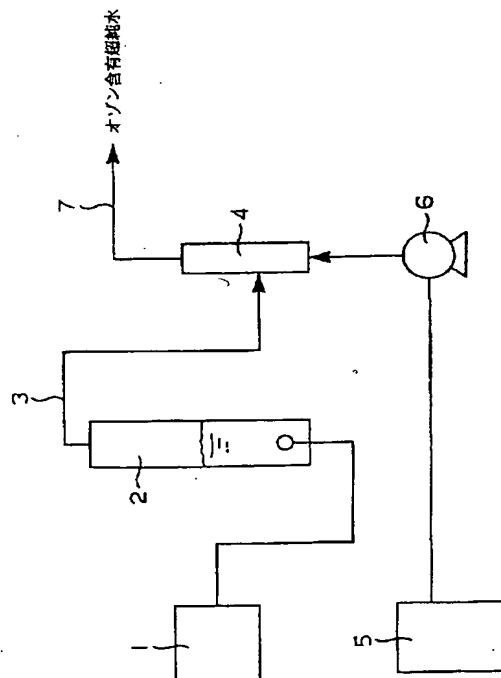
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 オゾン含有超純水の供給装置

(57)【要約】

【課題】不純物の極めて少ないオゾン含有超純水を製造して、長距離移送することができ、しかも、移送中に溶存オゾン濃度をほぼ一定に維持することができるオゾン含有超純水の供給装置を提供する。

【解決手段】オゾン含有ガスを超純水と接触させて清浄化するガス洗浄装置、エジェクター、エジェクターの一端に連結し超純水を圧入する超純水加圧供給装置、ガス洗浄装置から排出される清浄化されたオゾン含有ガスをエジェクター吸引部に供給するガス導管、エジェクターの他端に連結しエジェクターから排出される大気圧より高く加圧されたオゾン含有超純水を移送する移送管を有することを特徴とするオゾン含有超純水の供給装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】オゾン含有ガスを超純水と接触させて清浄化するガス洗浄装置、エジェクター、エジェクターの一端に連結し超純水を圧入する超純水加圧供給装置、ガス洗浄装置から排出される清浄化されたオゾン含有ガスをエジェクター吸引部に供給するガス導管、エジェクターの他端に連結しエジェクターから排出される大気圧より高く加圧されたオゾン含有超純水を移送する移送管を有することを特徴とするオゾン含有超純水の供給装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オゾン含有超純水の供給装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、不純物の極めて少ないオゾン含有超純水を製造して、長距離移送することができ、しかも、移送中に溶存オゾン濃度をほぼ一定に維持することができるオゾン含有超純水の供給装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体や液晶などの製造工程において、従来は、硫酸、塩酸、アンモニア、過酸化水素などを含む濃厚な薬液を用いて洗浄を行い、超純水でリーンして表面の清浄度を確保してきた。これに対して、近年、機能性洗浄水による洗浄法が開発され、適用されはじめた。機能性洗浄水は、不純物を極限まで取り除いた超純水に、オゾンや水素ガスなどのガスのみを溶解させた水、あるいは、オゾンや水素ガスなどのガスを溶解し、さらに極めて低濃度の薬品を添加したのみの洗浄水である。このような機能性洗浄水は、溶解している物質の濃度が極めて低いにもかかわらず、優れた洗浄力を發揮し、しかも環境への負荷が軽いことからも注目を集めている。機能性洗浄水の一つとして、オゾンを含有する超純水が挙げられる。オゾン含有超純水は、半導体や液晶などの基板表面から、有機物や金属などの特定の不純物を除去する効果が優れており、ますます高い清浄度が求められる基板表面の洗浄への適用が拡大されている。また、加圧されたオゾン含有超純水を製造することができれば、製造装置から半導体や液晶などの製造工場の複数のユースポイントに移送して供給することができ、超純水と同様に一つの製造装置から工場全体に供給するセンタラル方式を採用することができる。オゾンを製造する方法としては、酸素ガスを原料として無声放電によりオゾンを含むガスを製造する方法、水を電気分解してオゾンを含むガスを製造する方法がある。一方、オゾンを超純水に溶解させる方法としては、超純水中にオゾン含有ガスを吹き込んで溶解させる方法、超純水を原動力とする水エジェクターでオゾン含有ガスを吸入して溶解させる方法、超純水が流れる配管にオゾン含有ガスを注入してラインミキサなどの混合装置を通過させて溶解させる方法、ガス溶解加圧ポンプの吸入側にオゾン含有ガスを吹き込んで溶解させる方法などがある。しかし、これら

のオゾンの製造法と溶解法を単純に組み合わせるだけでは、清浄なオゾン含有超純水を経済的に製造することができない。例えば、無声放電によって製造したオゾン含有ガスは、放電時に生成する各種の不純物を含むため、超純水に溶解すると不純物を含むオゾン含有水となる。また、清浄なオゾン含有ガスが製造されると言われる電気分解法によるガスを適用する場合は、大容量の発生装置ができないことから、コストが高くなり、経済的に問題がある。一方、ガス溶解加圧ポンプは、ポンプの吸入側にガス導管を連結し、ポンプ内でガスを微細化して溶解させるものであるが、この方式によるとガスの存在のためにキャビテーションが発生し、ポンプ構成材料が溶出して汚染を生ずるという問題がある。また、通常製造されるオゾン含有ガスの圧力はあまり高められないことから、吹き込み方式によっては、加圧されたオゾン含有超純水を製造することはできない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、不純物の極めて少ないオゾン含有超純水を製造して、長距離移送することができ、しかも、移送中に溶存オゾン濃度をほぼ一定に維持することができるオゾン含有超純水の供給装置を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、オゾン含有ガスを超純水と接触させて洗浄し清浄化したのち、超純水が圧入されるエジェクターの吸引部に供給することにより、不純物の極めて少ないオゾン含有超純水を製造して、高い圧力で供給することができるようを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1) オゾン含有ガスを超純水と接触させて清浄化するガス洗浄装置、エジェクター、エジェクターの一端に連結し超純水を圧入する超純水加圧供給装置、ガス洗浄装置から排出される清浄化されたオゾン含有ガスをエジェクター吸引部に供給するガス導管、エジェクターの他端に連結しエジェクターから排出される大気圧より高く加圧されたオゾン含有超純水を移送する移送管を有することを特徴とするオゾン含有超純水の供給装置、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、(2) ガス洗浄装置が、気泡式気液接触装置である第(1)項記載のオゾン含有超純水の供給装置、及び、(3) エジェクターから排出されるオゾン含有超純水の圧力が、 $2 \text{ kg/cm}^2$  以上である第(1)項記載のオゾン含有超純水の供給装置、を挙げることができる。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明のオゾン含有超純水の供給装置は、オゾン含有ガスを超純水と接触させて清浄化するガス洗浄装置、エジェクター、エジェクターの一端に連結し超純水を圧入する超純水加圧供給装置、ガス洗浄

装置から排出される清浄化されたオゾン含有ガスをエジェクター吸引部に供給するガス導管、エジェクターの他端に連結しエジェクターから排出される大気圧より高く加圧されたオゾン含有超純水を移送する移送管を有するものである。図1は、本発明装置の一態様の系統図である。オゾン発生装置1において製造されたオゾン含有ガスを、ガス洗浄装置2において超純水と接触させてガス中に含まれる不純物を除去することにより清浄化し、ガス導管3を通じてエジェクター4の吸引部に供給する。一方、超純水製造装置5において製造された超純水を、ポンプ6により、エジェクターの一端に圧入する。オゾン含有ガスと超純水は、エジェクター内において混合され、オゾン含有超純水を生成しつつ、気液混合流体として移送管7によりユースポイントへ移送される。本発明装置に用いるオゾン発生装置に特に制限はなく、例えば、Siemensのオゾン管、Brodielのオゾン発生器などの無声放電によるオゾン発生器や、硫酸水溶液を白金電極又は過酸化鉛電極を用いて電気分解する装置などを挙げることができる。酸素ガス中で無声放電を行うことにより、オゾン10～20重量%と酸素ガス80～90重量%の混合気体からなるオゾン含有ガスを得ることができる。しかし、無声放電の際には、電極などの装置の消耗などにより、生成するオゾン含有ガスには、不純物として金属分が含まれる場合が多い。

【0006】本発明装置において、オゾン含有ガスを超純水と接触させて清浄化するガス洗浄装置に特に制限はなく、例えば、オゾン含有ガスを多数の小気泡として超純水と接触させる気泡式気液接触装置、オゾン含有ガス中に超純水を霧状又は液滴状に降らせる液滴式気液接触装置、超純水を充填物の表面に薄膜状に流下させオゾン含有ガスと接触させる充填塔などを挙げができる。これらの中で、気泡式気液接触装置は、オゾン含有ガス中の水溶性の不純物のみならず、微粒子状の不純物も除去することができ、装置が簡単で所要動力も少ないので、特に好適に使用することができる。図2は、気泡式気液接触装置の一態様の説明図である。オゾン含有ガスは、配管8を通じて密閉式のガス洗浄器9の底部に設けられた多孔板10に導かれ、多数の小気泡となって超純水中に放出される。小気泡は、含有する不純物を超純水中に移行して清浄化されつつ超純水中を浮上し、超純水容器上部において気液分離される。清浄化されたオゾン含有ガスは、ガス導管3を経由してエジェクター吸引部に供給される。超純水容器には、超純水入口11及びオゾン含有ガス清浄化後の水出口12を設け、連続的又は間欠的に容器内の超純水を更新することが好ましい。気泡式気液接触装置としては、この他に、泡鐘塔、多孔板塔などのプレート塔などを挙げができる。オゾン含有ガスと超純水の接触をはじめた初期においては、オゾンが超純水に溶解して失われる。しかし、超純水は短時間でオゾンで飽和し、それ以降は実質的にオゾンが

失われることなく、オゾン含有ガスが清浄化される。オゾン含有ガスに含まれる不純物の水への溶解度は、通常はオゾンの水への溶解度よりも大きいので、接触される超純水がオゾンで飽和したのちも、なお多量の不純物を溶解して除去することができる。オゾン含有ガスと接触させる超純水は、一定量をガス洗浄装置に入れ、一定量のオゾン含有ガスと回分式に接触したのち全量を更新することができ、あるいは、ガス洗浄装置中の超純水を連続的に少量ずつ交換して、常に一定の水質を保持させることもできる。

【0007】本発明装置に用いるエジェクターは、圧入された超純水が流速を早める絞り部、絞り部の周囲に設けられオゾン含有ガスが吸引される減圧部、絞り部の下流側の流路拡大部を有するものであり、高圧の超純水をベンチュリーノズルの中心に吹き出し、その周辺に生ずる減圧によってオゾン含有ガスを吸い込み、次いで超純水とオゾン含有ガスの気液混合流体が拡がり管を通過することにより、流速の減少とともに圧力を増大して排出される。エジェクターにおいて、オゾン含有ガスが超純水に溶解してオゾン含有超純水を生成しはじめるとともに、気液混合流体としてオゾン含有超純水を移送する移送管に排出される。本発明装置においては、エジェクターの出口において排出されるオゾン含有超純水の圧力を、大気圧より高い圧力、好ましくは2kg/cm<sup>2</sup>以上とする。エジェクターの出口において排出されるオゾン含有超純水の圧力を大気圧より高くすることにより、オゾン含有超純水の長距離移送が可能となり、工場内の1カ所でオゾン含有超純水を製造し、複数のユースポイントへオゾン含有超純水を移送するセントラル方式の採用が可能となる。本発明装置において、エジェクターに超純水を圧入する超純水加圧供給装置に特に制限はなく、例えば、渦巻ポンプ、タービンポンプ、マグネットポンプ、キャンドポンプなどを挙げができる。超純水加圧供給装置は、エジェクターの上流側の任意の位置にあればよく、エジェクターの直前にポンプを設けてもよいし、超純水製造装置に組み込まれているポンプであってもよい。超純水製造装置のサブシステムには、水処理装置に水を送り込むためにポンプが設けられているので、生産された超純水は加圧状態で排出される。この排出される超純水を加圧状態を維持したままエジェクターに供給する場合は、サブシステムのポンプが超純水加圧供給装置として利用されることになる。本発明装置においては、オゾン含有ガスを供給するエジェクターの上流に超純水加圧供給装置を設けるので、ガス溶解加圧ポンプと異なり、ポンプにおいてキャビテーションが生ずることがなく、キャビテーションに起因する汚染が発生するおそれがない。本発明装置においては、ガス洗浄装置から排出される清浄化されたオゾン含有ガスを、エジェクター吸引部に供給するガス導管を設ける。エジェクター吸引部においては、超純水がベンチュリーノズルの中心に吹き

出され、その周辺が減圧になるので、ゲージ圧  $1 \text{ kg/cm}^2$  以下のオゾン含有ガスであっても吸引され、超純水と混合することができる。

【0008】本発明装置においては、エジェクターから排出される大気圧より高く加圧されたオゾン含有超純水を移送する移送管を設ける。オゾン含有超純水は、移送管中をオゾン含有ガスとの気液混合流体として移送されるので、移送する距離が長い場合であっても、ユースポイントにおいて使用されるオゾン含有超純水のオゾン濃度をほぼ一定とすることができます。図3は、本発明のオゾン含有超純水の供給装置の機構説明図である。図3において、横軸は移送管の長さを表し、縦軸は溶存オゾン濃度を表す。エジェクターAにおいてオゾン含有ガスが超純水に供給されると、オゾンが超純水に溶解して溶存オゾン濃度は急速に上昇する。しかし、超純水に溶解したオゾンの濃度が高くなると、水中における自己分解によるオゾンの消失が多くなる。一方、ガス状態で存在するオゾンは水に溶解したオゾンよりも安定なので、水流に随伴する未溶解ガス中に存在するオゾンが水中に溶け込む。その結果、B点において、水中で自己分解により消失するオゾンの量と、随伴する未溶解ガスから水中に溶け込むオゾンの量が均衡し、オゾン含有超純水中の溶存オゾン濃度はほぼ一定の値に保たれる。本発明装置においては、オゾン含有超純水とオゾン含有ガスの気液混合流体として移送するので、長距離移送であっても安定してユースポイントに所定濃度のオゾン含有超純水を供給することができる。オゾン含有超純水が、移送管のさらにより下流へ流れると、随伴する未溶解ガス中のオゾンの量が減少し、C点において、水中で自己分解により消失するオゾンの量と、随伴する未溶解ガスから水中に溶け込むオゾンの量が均衡を保つことが困難となり、溶存オゾン濃度は低下しはじめる。したがって、ユースポイントへのオゾン含有超純水の分岐配管は、B点とC点の間に設けることが好ましい。

【0009】本発明のオゾン含有超純水の供給装置において、オゾン含有ガス又はオゾン含有超純水と接する部材は、不純物の溶出のない耐オゾン性を有する材料で構成されることが好ましい。このような耐オゾン性を有する材料としては、例えば、表面を酸化処理して酸化皮膜を形成した不動態化金属、石英や、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂などを挙げることができる。本発明のオゾン含有超純水の供給装置によれば、清浄でしかも大気圧より高く加圧されたオゾン含有超純水を容易に製造することができるので、半導体や液晶工場などにおいて、一つのオゾン含有超純水製造装置から、数多くのユースポイントに、移送

管を経由して一定濃度のオゾン含有超純水を供給することができ、経済的に優れたオゾン含有超純水供給システムを構築することができる。

#### 【0010】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

##### 実施例1

オゾン発生器、ガス洗浄器、オゾン含有ガス導管、超純水製造装置、渦巻ポンプ、オゾン溶解用エジェクター及び長さ  $10 \text{ m}$  のオゾン含有超純水移送管を有する図1に示すオゾン含有超純水の供給装置を用いて、オゾン含有超純水を製造し、供給した。オゾン発生器 [住友精密工業(株)、無声放電式オゾン発生装置 SG-01CHU] に、高純度酸素ガス  $22.4 \text{ Nリットル/h}$  ( $320 \text{ g/h}$ ) と高純度窒素ガス  $1 \text{ Nリットル/h}$  ( $1.25 \text{ g/h}$ ) を供給して、オゾン  $10.0 \text{ 重量\%}$  ( $32 \text{ g/h}$ ) 、酸素ガス  $89.6 \text{ 重量\%}$  ( $288 \text{ g/h}$ ) 及び窒素ガス  $0.4 \text{ 重量\%}$  ( $1.25 \text{ g/h}$ ) の混合ガスを発生させた。このオゾン含有ガスを、超純水  $1 \text{ リットル}$  を入れたガス洗浄器に導いてバブリングさせることにより洗浄し清浄化した。あらかじめ脱気した超純水  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  を、渦巻ポンプを用いて、オゾン溶解用エジェクターに圧力  $3.3 \text{ kg/cm}^2$  で圧入し、上記の清浄化されたオゾン含有ガスをエジェクター吸引部に供給し、オゾン含有超純水を製造した。エジェクター出口における気液混合流体の圧力は、 $2.5 \text{ kg/cm}^2$  であった。長さ  $10 \text{ m}$  の移送管の末端において採取したオゾン含有超純水のオゾン濃度は  $10 \text{ mg/L}$  であり、鉄の濃度は  $0.5 \mu\text{g}/\text{リットル}$  以下であった。

##### 比較例1

オゾン発生器、オゾン含有ガス導管、超純水製造装置、渦巻ポンプ、オゾン含有ガス注入口、長さ  $500 \text{ mm}$  のラインミキサー及び長さ  $10 \text{ m}$  のオゾン含有超純水移送管を有するオゾン含有超純水の供給装置を用いて、オゾン含有超純水を製造し、供給した。オゾン含有ガスは、実施例1と同様にして、オゾン発生器を用いて発生させた。あらかじめ脱気した超純水  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  を、渦巻ポンプを用いて通水した。水圧を高めると、ラインミキサーの上流側の端に設けた注入口に、オゾン含有ガスを注入することが不可能となり、ラインミキサーの下流側の端で測定した気液混合流体の圧力を、 $0.2 \text{ kg/cm}^2$  を超えて高めることはできなかった。長さ  $10 \text{ m}$  の移送管の末端において採取したオゾン含有超純水のオゾン濃度は  $3 \text{ mg/L}$  であり、鉄の濃度は  $0.9 \mu\text{g}/\text{リットル}$  であった。

##### 比較例2

オゾン発生器、オゾン含有ガス導管、超純水製造装置、ガス溶解加圧ポンプ及び長さ  $10 \text{ m}$  のオゾン含有超純水移送管を有するオゾン含有超純水の供給装置を用いて、

オゾン含有超純水を製造し、供給した。オゾン含有ガスは、実施例1と同様にして、オゾン発生器を用いて発生させた。あらかじめ脱気した超純水 $1\text{m}^3/\text{h}$ を、ガス溶解加圧ポンプを用いて送水し、ガス溶解加圧ポンプにオゾン含有ガスを供給した。ガス溶解加圧ポンプ吐出口における気液混合流体の圧力は、 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ であつ

第1表

	装置	圧力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	オゾン濃度 ( $\text{mg}/\text{リットル}$ )	鉄濃度 ( $\mu\text{g}/\text{リットル}$ )
実施例1	本発明の供給装置	2.5	10	<0.5
比較例1	ラインミキサー	0.2	3	0.9
比較例2	ガス溶解加圧ポンプ	2.0	8	1.4

【0012】第1表に見られるように、本発明装置を用いて供給した実施例1のオゾン含有超純水は、鉄濃度が検出限界の $0.5\mu\text{g}/\text{リットル}$ 以下であり、ラインミキサーを用いた比較例1のオゾン含有超純水の鉄濃度 $0.9\mu\text{g}/\text{リットル}$ より低く、オゾン含有ガスを超純水と接触させて清浄化した効果が、鉄濃度の差として現れている。これに対して、ガス溶解加圧ポンプを用いた比較例2のオゾン含有超純水の鉄濃度は $1.4\mu\text{g}/\text{リットル}$ と高く、ガス溶解加圧ポンプにおいて汚染が生じていることがうかがえる。各装置のオゾン溶解部出口の気液混合流体の圧力を比較すると、本発明装置を用いた実施例1が $2.5\text{kg}/\text{cm}^2$ と最も高く、オゾン含有超純水を一つの製造装置で集中的に製造して工場全体のユースポイントに供給するセントラル方式を採用することができる。ガス溶解加圧ポンプを用いた比較例2でも、圧力の点からはセントラル方式が可能であるが、ラインミキサーを用いた比較例1では圧力が低く、オゾン含有超純水の長距離移送は困難である。長さ $10\text{m}$ の移送管の末端におけるオゾン含有超純水のオゾン濃度は、本発明装置を用いた実施例1が最も高く、本発明装置によりオゾンが効果的に溶解されることが分かる。

## 【0013】

【発明の効果】本発明のオゾン含有超純水の供給装置によれば、清浄でしかも大気圧より高く加圧されたオゾン含有超純水を容易に製造することができるので、半導体

た。長さ $10\text{m}$ の移送管の末端において採取したオゾン含有超純水のオゾン濃度は $8\text{mg}/\text{リットル}$ であり、鉄の濃度は $1.4\mu\text{g}/\text{リットル}$ であった。実施例1及び比較例1～2の結果を、第1表に示す。

## 【0011】

## 【表1】

や液晶工場などにおいて、一つのオゾン含有超純水製造装置から、数多くのユースポイントに、移送管を経由してオゾン含有超純水を移送することができ、経済的に優れたオゾン含有超純水供給システムを構築することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明装置の一態様の系統図である。

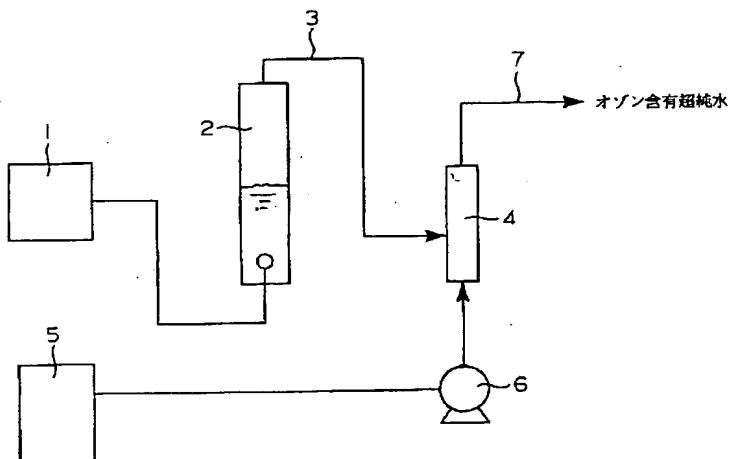
【図2】図2は、気泡式気液接触装置の一態様の説明図である。

【図3】図3は、本発明のオゾン含有超純水の供給装置の機構説明図である。

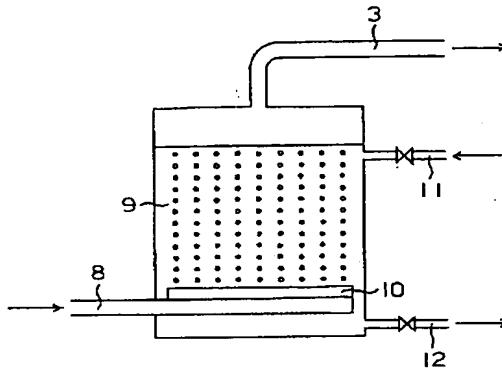
## 【符号の説明】

- 1 オゾン発生装置
- 2 ガス洗浄装置
- 3 ガス導管
- 4 エジェクター
- 5 超純水製造装置
- 6 ポンプ
- 7 移送管
- 8 配管
- 9 ガス洗浄器
- 10 多孔板
- 11 超純水入口
- 12 水出口

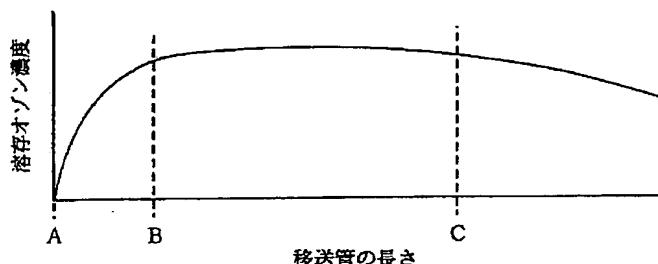
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>7</sup>  
C 0 1 B 13/10

識別記号

F I  
C 0 1 B 13/10

テーマコード(参考)

D

(72)発明者 太田 治  
東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(72)発明者 塚本 和巳  
東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

F ターム(参考) 4G035 AA01 AB20 AE13  
4G042 CE01  
4G068 AA03 AB01 AB15 AC02 AC03  
AD37 AD45  
4H003 BA12 DA15 EA31 ED02 EE03  
FA16 FA21